



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationale Klassifikation: C 03 c 17/22
C 23 c 3/04

Gesuchsnummer: 13055/61
Anmeldungsdatum: 11. November 1961, 15 Uhr
Priorität: Deutschland, 23. Dezember 1960
(J 19210 VI b/75 d)

Patent erteilt: 15. Juni 1969
Patentschrift veröffentlicht: 31. Juli 1969

N

HAUPTPATENT

JENAer Glaswerk Schott & Gen., Mainz (Deutschland)

Verfahren zum Herstellen eines lichtstreuenden Überzuges auf festen Gegenständen, insbesondere aus Glas

Dr. habil. Hubert Schröder, Wiesbaden (Deutschland), ist als Erfinder genannt worden

1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines lichtstreuenden Überzuges auf festen Gegenständen, insbesondere aus Glas, unter Verwendung von mindestens einem pyrogenen anorganischen Oxyd.

Es sind bereits Verfahren bekannt, bei denen lichtstreuende Beläge durch Verwendung pyrogener Oxyde erzeugt werden. Die Oxyde werden dabei entweder während der Verbrennung der Ausgangsverbindungen auf dem erhitzten Glase festhaftend niedergeschlagen oder durch harzartige Bindemittel an der Glasoberfläche verankert. Im ersteren Falle ist es namentlich bei grossen Flächen schwierig, eine gute Gleichmässigkeit des Überzuges zu erzielen, im zweiten Falle ist die Härte und Temperaturbeständigkeit der Schicht für manche Zwecke nicht ausreichend. Es ist deshalb auch schon vorgeschlagen worden, als Bindemittel eine Wasserglaslösung zu verwenden, jedoch hat sich gezeigt, dass solche Überzüge in der Wärme leicht rissig werden und zum Abbröckeln neigen. Das erfindungsgemässe Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass das pyrogene Oxyd in einer filmbildenden Lösung mindestens eines Metallsäure- oder Halbmetallsäure-Esters suspendiert wird, die Suspension auf die Oberfläche der Gegenstände gebracht und dann die Gegenstände erhitzt werden.

Unter filmbildenden Esterlösungen sind im allgemeinen solche verstanden, welche die Eigenschaft haben, festhaftende, optisch klare, kontinuierliche Überzüge auf Glasoberflächen zu bilden, wenn sie für sich allein in an sich bekannter Weise niedergeschlagen und in beschriebener Weise thermisch behandelt werden. Besonders geeignet sind die Verbindungen, die man bei der Veresterung der Halogenide von Elementen aus der Gruppe IV des Periodischen Systems erhält, z. B. des Siliziums, Titans, Zirkons, Zinns, wobei als Lösungsmittel beispielsweise Alkohole, Alkylester oder Tetrachlorkohlenstoff in Betracht kommen, denen zur Einleitung der Hydrolyse auch Wasser zugemischt werden kann. Ausser der erwähnten Halogenide kann

2

auch ein Halogenid des Antimons verwendet werden. Als suspendierte Oxyde eignen sich vorzugsweise Al_2O_3 , ZnO , MgO , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 oder, soweit Färbungen erwünscht sind, Fe-, Ni-, Co- oder Cr-Oxyde, sowie Mischungen dieser Oxyde. Am günstigsten für den Einbau in die filmbildende Trägerschicht ist eine haufwerkartige Struktur der Oxyde, bei der sie im Ausgangszustand ein möglichst hohes Schüttvolumen von mindestens 10 cm^3 pro Gramm aufweisen, da sie sich dann am festesten verankern lassen. Aus diesem Grund sind die durch Verbrennung von dampfförmigen Verbindungen hergestellten Oxyde besonders vorteilhaft. Die Schüttgewichte solcher Oxyde liegen bei 100 gr/Ltr. und darunter.

Ein wesentlicher Vorteil des beschriebenen Verfahrens besteht darin, dass es erlaubt, ganz verschiedenartige Streuwirkungen hervorzubringen, je nachdem, welche Brechungsunterschiede zwischen der Trägersubstanz und den eingebauten Oxyden bestehen und mit welcher Feinheit die letzteren dispergiert sind. Wählt man insbesondere einen Ester, der von demselben Element abgeleitet ist wie das pyrogene suspendierte Oxyd, so ist die Brechung der fertigen Schicht nahezu einheitlich und es entsteht eine Steuerung, die im wesentlichen nur auf den feinen Unebenheiten des erzeugten Überzuges beruht und daher hohe Transparenz besitzt, während sie gleichzeitig – je nach der mittleren Schichtdicke und dem Gehalt des Überzuges an pyrogenem Oxyd – eine mehr oder minder diffuse Reflexionscharakteristik aufweist. Die Wirkung ist dann ähnlich der einer Seidenmattätzung, die man bekanntlich häufig bei der Verglasung von Bildern oder Instrumenten anstrebt, aber mit einfacheren und zuverlässigeren Mitteln zu erreichen.

Da sowohl die genannten pyrogenen Oxyde als die filmbildenden Schichten nach ihrer thermischen Umwandlung weit höhere Schmelz- bzw. Erweichungspunkte aufweisen als die üblichen technischen Gläser, ist es ferner möglich, die belegten Gläser anschliessend thermisch zu krümmen, ohne dass der Belag in seinen

Eigenschaften merklich verändert wird. Bei geätzten Oberflächen und den nach bisher bekannten Verfahren hergestellten Überzügen würde dabei in den meisten Fällen die Oberfläche in ihren Streueigenschaften ungünstig verändert oder beschädigt. Es ergibt sich daraus der Vorteil, dass man auch für gebogene Glasabschlussscheiben, z. B. Fernschvorsatzscheiben, von grossformatigen Tafeln ausgehen kann, bei denen die Aufbringung des lichtstreuenden Überzuges schon vorher vorgenommen wurde, und Vorrichtungen zum Niederschlagen des Überzuges, die der jeweiligen Form angepasst sind, somit unnötig sind.

Wünscht man eine streuende Oberfläche mit besonders niedrigem Fresnel'schen Reflexionsfaktor, so kann man das Verfahren durch folgende an sich bekannte Massnahmen ergänzen: Man kann entweder den filmbildenden Lösungen Stoffe zusetzen, die sich bei Erhitzen verflüchtigen, wie z. B. Ammonchlorid, Kampfer, Harnstoff oder dgl., so dass die fertige Schicht mikroporös und daher relativ niedrigbrechend wird; oder man schlägt auf einer Streuschicht höherer Brechung eine zweite, niedriger brechende Deckstreuschicht, z. B. aus SiO_2 nieder, wobei sich nach bekannten Interferenzwirkungen ein sehr kleiner effektiver Reflexionsfaktor erzielen lässt.

Der streuenden Schicht können auch dauerhafte transparente Färbungen erteilt werden, wenn man den filmbildenden Lösungen entsprechende Stoffe zusetzt.

Die mittlere Dicke des Überzuges kann je nach dem Anwendungszweck etwa bis zu 50μ betragen. Die Mindestdicke wird im allgemeinen durch die geforderte Streuwirkung bestimmt sein und ist zweckmässig durch einige Vorversuche festzulegen. Die maximale Dicke wird durch die Stabilität der filmbildenden Trägerschicht begrenzt. In den meisten Fällen bewähren sich mittlere Dicken von einigen μ am besten. Die durch die Unebenheit der eingebauten Oxydpartikel bewirkten lokalen Dickenschwankungen sind dabei meist schon so gross, dass Interferenzerscheinungen zwischen einer von aussen angelegten Planplatte sich untereinander ausgleichen und daher unsichtbar bleiben. Dies ist bekanntlich z. B. bei der Projektion von Stehbildfilmen eine wesentliche Bedingung.

Nachfolgend wird ein Durchführungsbeispiel des erfindungsgemässen Verfahrens beschrieben:

150 g zur Di-Stufe kondensierter Ortho-Kieselsäuremethylester (Tetra-methoxy-di-silanol) werden mit 300 cm^3 Alkohol vermischt und in der Lösung 8 g pyrogene Kieselsäure mit einem Schüttgewicht von 40 g/Liter durch Einrühren suspendiert. In der Lösung, der man vorteilhaft noch ein Netzmittel zusetzen kann, werden Glasplatten eingetaucht und mit gleichmässiger Geschwindigkeit von etwa 0.5 cm/sec herausgezogen. Nach kurzem Erhitzen der Platten auf 400°C ergibt sich ein fester Überzug von seidenmattartigem Aussehen, hoher Transparenz und diffuser Reflexionsvermögen, der selbst Krümmungen des Glases auf kleine Radien praktisch unverändert übersteht.

PATENTANSPRUCH

Verfahren zum Herstellen eines lichtstreuenden Überzuges auf festen Gegenständen, insbesondere aus Glas, unter Verwendung von mindestens einem pyrogenen anorganischen Oxyd, dadurch gekennzeichnet, dass dieses Oxyd in einer filmbildenden Lösung mindestens eines Metallsäure- oder Halbmetallsäure-Esters suspendiert wird, die Suspension auf die Oberfläche der Gegenstände gebracht und dann die Gegenstände erhitzt werden.

UNTERANSPRÜCHE

1. Verfahren nach Patentanspruch, gekennzeichnet durch die Verwendung von Estern von Säuren entsprechender Elemente aus der Gruppe IV des Periodischen Systems, z. B. Silizium, Titan, Zirkon, Zinn.

2. Verfahren nach Patentanspruch, gekennzeichnet durch die Verwendung von Estern der Antimonsäuren.

3. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1 und 2, gekennzeichnet durch die Verwendung von pyrogenen Metalloxyden, z. B. Oxyden des Aluminiums, Magnesiums, Zinks, Titans, Zirkoniums, Chroms oder den Metallen der Eisengruppe.

4. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1 und 2, gekennzeichnet durch die Verwendung von pyrogenem Silizium-Oxyd.

5. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1 bis 4, gekennzeichnet durch die Verwendung pyrogener Oxyde, die vor dem Einbringen in die Lösung ein Schüttvolumen von mindestens 10 cm^3 pro Gramm aufweisen.

6. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein pyrogenes Oxyd in einer Lösung suspendiert wird, die einen von demselben Element wie das Oxyd abgeleiteten Ester enthält.

7. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die filmbildende Lösung Stoffe enthält, die sich bei Erhitzen verflüchtigen, um eine poröse Struktur des Überzuges zu erzielen.

8. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass auf einen zuerst hergestellten lichtstreuenden Überzug von höherer Brechung eine niedriger brechende ebenfalls lichtstreuende Deckschicht niedergeschlagen wird.

9. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die filmbildende Lösung färbende Stoffe enthält.

10. Verfahren nach Patentanspruch und den Unteransprüchen 1 bis 9, zum Herstellen eines lichtstreuenden Überzuges auf flachen Gegenständen, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Dicke des Überzuges so gewählt wird, dass von lokalen Dickenschwankungen herrührende Interferenzerscheinungen beim Auflegen einer Planplatte unmerklich bleiben.

JENAer Glaswerk Schott & Gen.

Vertreter: George Römpler, Locarno